

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-145332

(43)公開日 平成7年(1995)6月6日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 0 9 D 5/03  
175/04

識別記号  
PNL  
PNQ  
PHR

序内整理番号  
F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1 FD (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平5-318936

(22)出願日 平成5年(1993)11月25日

(71)出願人 000003034

東亞合成株式会社

東京都港区西新橋1丁目14番1号

(72)発明者 丸本 悅造

愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東  
亞合成化学工業株式会社名古屋総合研究所  
内

(72)発明者 西尾 竜生

愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東  
亞合成化学工業株式会社名古屋総合研究所  
内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 热硬化性粉体塗料組成物

(57)【要約】

【目的】耐候性および耐久性と共に、熱安定性にも優れる含フッ素共重合体を主成分とする熱硬化性粉体塗料組成物の提供。

【構成】全単量体単位の合計量を基準にして、(a)クロロトリフルオロエチレンまたはテトラフルオロエチレン単量体単位: 30~65モル%、(b)カルボン酸ビニルエステルおよび/またはノルボナジエン単量体単位: 20~60モル%、(c)クロトン酸ヒドロキシアルキル単量体単位: 1~25モル%およびその他のビニル単量体単位: 0~20モル%を有し、かつガラス転移温度が35°C以上の含フッ素共重合体、およびブロックポリイソシアネートからなる熱硬化性粉体塗料組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 全単量体単位の合計量を基準にして、

(a) クロロトリフルオロエチレンまたはテトラフルオロエチレン単量体単位：30～65モル%、(b) カルボン酸ビニルエステルおよび／またはノルボルナジエン単量体単位：20～60モル%、(c) クロトン酸ヒドロキシアルキル単量体単位：1～25モル%および

(d) その他のビニル単量体単位：0～20モル%を有し、かつガラス転移温度が35℃以上の含フッ素共重合体、およびブロックポリイソシアネートからなる熱硬化性粉体塗料組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、耐候性、顔料分散性、基材密着性および耐汚染性に優れ、かつ熱安定性が良好な熱硬化性粉体塗料組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来技術およびその問題点】ディスパージョン型フッ素樹脂塗料や溶剤可溶型フッ素樹脂塗料は、耐久性が極めて高い塗料として広く使用されているが、最近ではフッ素樹脂系の高耐久性塗料に対しても、無公害、省資源という要望が増し、クロロトリフルオロエチレンおよびビニルエーテル等を共重合して得られる含フッ素共重合体からなる熱硬化性粉体塗料が提案されている（特開平1-103670号公報）。

【0003】しかしながら、ビニルエーテル単量体単位を構成々分とする含フッ素共重合体を用いた熱硬化性粉体塗料においては、該ビニルエーテル単量体単位が、熱によって分解したり架橋反応をするため、重合体の分子量の増大および着色等の変質が起こるという問題があり、得られる塗膜は、黄変、顔料分散性および平滑性において不満があった。そのために、より熱安定性に優れた含フッ素共重合体系の熱硬化性粉体塗料が求められていた。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決するため鋭意検討した結果、クロロトリフルオロエチレンまたはテトラフルオロエチレン、カルボン酸ビニルエステルおよび／またはノルボルナジエンならびにクロトン酸ヒドロキシアルキルを特定の割合で共重合して得られる含フッ素共重合体が、熱安定性に優れしかもブロックング等の起こらない優れた粉体特性を有する粉体を見出しつつ、本発明を完成するに至った。

【0005】すなわち、本発明は、全単量体単位の合計量を基準にして、(a) クロロトリフルオロエチレンまたはテトラフルオロエチレン単量体単位：30～65モル%、(b) カルボン酸ビニルエステルおよび／またはノルボルナジエン単量体単位：20～60モル%、

(c) クロトン酸ヒドロキシアルキル単量体単位：1～25モル%および(d) その他のビニル単量体単位：0

～20モル%を有し、かつガラス転移温度が35℃以上の含フッ素共重合体、およびブロックポリイソシアネートからなる熱硬化性粉体塗料組成物である。

【0006】以下、本発明について更に詳しく説明する。本発明における含フッ素共重合体の好ましい構成は、全単量体単位の合計量を基準にして、(a) クロロトリフルオロエチレンまたはテトラフルオロエチレン単量体単位：30～65モル%、(b) カルボン酸ビニルエステル単量体単位および／またはノルボルナジエン単量体単位：30～55モル%、(c) クロトン酸ヒドロキシアルキル単量体単位：5～15モル%および(d) その他のビニル単量体単位：0～20モル%の割合で、前記(a)～(d)の単量体単位を含む構成である。

【0007】含フッ素共重合体におけるクロロトリフルオロエチレンまたはテトラフルオロエチレン単量体単位が、30モル%未満であると耐候性に劣り、一方65モル%を越えると基材密着性に劣る。カルボン酸ビニルエステルおよび／またはノルボルナジエン単量体単位が、20モル%未満であるとガラス転移温度が35℃未満となり、得られる粉体がブロッキングを起こし、一方60モル%を越えると耐候性に劣る。カルボン酸ビニルエステルおよび／またはノルボルナジエン単量体は、含フッ素共重合体のガラス転移温度を高くする役割を果たしており、含フッ素共重合体におけるそれらの好ましい割合は、前記のとおり30～55モル%である。

【0008】クロトン酸ヒドロキシアルキル単量体単位が、1モル%未満であると硬化剤のブロックポリイソシアネートと反応させて得られる硬化塗膜の硬度に劣り、一方25モル%を越えると耐候性に劣る。所望により使用することができる、上記単量体以外のビニル単量体単位が20モル%を越えると耐候性に劣る。

【0009】本発明における含フッ素共重合体を構成するフッ素系モノマーとしては、クロロトリフルオロエチレンがより好ましい。カルボン酸ビニルエステルとしては、直鎖および分岐状の脂肪族カルボン酸ビニルエステルならびに脂環式カルボン酸ビニルエステルが好ましく、具体的には、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリル酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、バーサチック酸ビニルおよびシクロヘキサンカルボン酸ビニル等が挙げられる。

【0010】以下に述べるノルボルナジエンと併用せずに上記カルボン酸ビニルエステルを単独で使用する場合には、得られる共重合体のガラス転移温度が高い点で、プロピオン酸ビニル、バーサチック酸ビニルおよびシクロヘキサンカルボン酸ビニルが好ましく、シクロヘキサンカルボン酸ビニルが特に好ましい。これらの高いガラス転移温度を与えるカルボン酸ビニルエステル以外のものについては、ノルボルナジエンと併用することが好ましい。安息香酸ビニル等の芳香族カルボン酸ビニルエス

テルを用いると、得られる含フッ素共重合体の耐候性がやや劣る。

【0011】ノルボルナジエンとしては、2, 5-ノルボルナジエン、ノルボルナジエン2-カルボン酸エチル、ノルボルナジエン2-カルボン酸メチル、2-メトキシノルボルナジエンおよび7-シアノノルボルナジエン等などが挙げられる。重合性に優れる点で好ましくは、2, 5-ノルボルナジエンである。

【0012】クロトン酸ヒドロキシアルキルとしては、クロトン酸2-ヒドロキシエチル、クロトン酸2-ヒドロキシプロピル、クロトン酸3-ヒドロキシプロピル、クロトン酸3-ヒドロキシブチル、クロトン酸4-ヒドロキシブチル、クロトン酸5-ヒドロキシペンチル、クロトン酸6-ヒドロキシヘキシル等が挙げられる。耐候性や基材との密着性の点からクロトン酸2-ヒドロキシエチルが好ましい。

【0013】その他のビニル単量体としては、エチレン、プロピレン、イソブチレン等の $\alpha$ -オレフィン：塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン等のような部分ハロゲン化オレフィン：メチルメタクリレート、メチルアクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル：酢酸アリル、酪酸アリル等のアリル化合物：クロトン酸エチル、クロトン酸プロピル等のクロトン酸エステル類：クロトン酸、(メタ)アクリル酸、ビニル酢酸等の $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸等が挙げられる。

【0014】本発明における含フッ素共重合体のガラス転移温度は、前記のとおり35°C以上であり、好ましくは、45~120°Cである。ガラス転移温度が35°C未満であるとブロッキングが起こり粉体塗料用樹脂として不適である。

【0015】含フッ素共重合体の好ましい数平均分子量は、3000~100000である。数平均分子量が3000未満であると塗膜の加工性、柔軟性が悪く、一方100000を越えると、塗膜のフロー性、レベリング性が悪くなる。

【0016】上記含フッ素共重合体は、特開昭59-102962号公報または特開平3-231906号公報等に記載されている公知の重合法によって製造できる。すなわち、トルエン、キシレンまたは酢酸ブチル等の重合溶媒を使用して、t-ブチルバーオキシピバレートまたはアゾビスイソブチロニトリル等のラジカル発生化合物を重合開始剤として使用し、温度40~80°Cで5~8時間、前記単量体の混合物を重合させることにより製造できる。

【0017】上記重合法によって得られた含フッ素共重合体の重合反応液から、重合体を分離し、得られた重合体を衝撃式ハンマーミル型、振動ミル型またはウィレー型等の粉碎機で粉碎した後、重合体と他の配合成分を混合する。その際の含フッ素共重合体の粒径は、10~2

50 μm程度が好ましい。重合溶液から重合体を分離する方法としては、共重合体を溶解しない溶剤中に析出させた後に揮発分を除去する方法、遠心薄膜蒸発法および噴霧乾燥法等が挙げられる。このようにして得られる固体状の含フッ素共重合体には、溶剤の含有量が1重量%以下であることが好ましい。

【0018】本発明において好ましいブロックポリイソシアネートは、150~180°Cでブロック化剤が解離するブロックポリイソシアネートであり、具体的には、ε-カプロラクタムまたはメチルケトオキシム等のブロック化剤でブロックされた各種ポリイソシアネートが挙げられる。ポリイソシアネートとしては、イソホロンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートおよびそれらのアダクト体等が挙げられる。

【0019】より好ましいブロックポリイソシアネートは、解離温度が160~180°Cであり、かつ性状的にもさらさらな粉末になり易い点で、ε-カプロラクタムまたはメチルケトオキシムでブロックされたイソホロンジイソシアネートである。ブロックポリイソシアネートの好ましい配合割合は、該ポリイソシアネートに由来するイソシアメート基と含フッ素共重合体中の水酸基とのモル比が0.8~1.2となる割合である。

【0020】本発明の熱硬化性粉体塗料組成物には、上記含フッ素共重合体およびブロックポリイソシアネート以外に、粉体塗料組成物に使用される顔料、例えばBASF社製商品名アクロナール14F(ポリブチルアクリレート)等のレベリング剤、ベンゾイン等の発泡防止剤、エポキシ樹脂等の密着性向上剤および紫外線吸収剤等を適量添加することができる。密着性向上剤として用いられるエポキシ樹脂の具体例としては、例えば東都化成(株)製商品名YDO12が挙げられる。

【0021】顔料としては、酸化チタン、ベンガラ、カーボンブラック、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、キナクリドン系顔料、アゾ系顔料およびイソイドリノン系顔料等の着色顔料、ならびにシリカ、タルク、沈降性硫酸バリウムおよび炭酸カルシウム等の体质顔料が挙げられる。顔料の好ましい添加量は、含フッ素共重合体100重量部当たり、30~100重量部である。

【0022】粉体化された含フッ素共重合体、ブロックポリイソシアネートおよび上記各種添加物は、ヘンシェルミキサー等の混合機により、室温下で一次混合され、得られた混合物は、さらに2軸押出機等により温度90~110°Cで溶融混合される。溶融混合された組成物は、冷却された後、常温下で衝撃式ハンマーミル型、振動ミル型またはウィレー型等の粉碎機で粉碎することにより、粉体塗料化される。

【0023】上記混合によって得られる本発明の粉体塗

料は、流動浸漬および静電塗装等の方法により、鉄、アルミ、銅、亜鉛あるいはこれらの合金からなる基材の表面に塗装でき、その後、赤外炉、誘電加熱炉または熱風炉等の加熱手段を採用し、温度180～200°Cで20～30分加熱することにより硬化塗膜が得られる。

#### 【0024】

【実施例】以下に、合成例、実施例および比較例を示し、本発明をさらに具体的に説明する。

#### <合成例1>

(含フッ素共重合体Aの合成) 搪拌機を備えた1リットルのオートクレーブに、酢酸ブチル300g、2,5-ノルボルナジエン(以下NDという)100g、カプロン酸ビニル(以下VCPという)100g、クロトン酸2-ヒドロキシエチル(以下HECRという)45gを仕込み、脱気と窒素置換を3回繰り返した後、クロロトリフルオロエチレン(以下CTFEという)300gを仕込んだ。次いで64°Cまで昇温させた後、t-ブチルバーオキシピバレート1gを圧入し重合を開始させた。10時間重合を行い、圧力が7kg/cm<sup>2</sup>になった時点で、未反応のCTFEをバージし、オートクレーブを開放して重合反応液を得た。得られた反応液を5mmHg、180°Cの条件下で薄膜蒸発機により溶剤を蒸発させた後、衝撃式ハンマーミルで粉碎し、200gの固体状の含フッ素共重合体を得た。

【0025】得られた含フッ素共重合体の数平均分子量は12000(GPCによるポリスチレン換算値)であり、ガラス転移温度(以下Tgという)は55°Cであった。この共重合体のフッ素含有量は、フッ素分析の結果25.4重量%であり、また水酸基価は24(mg-KOH/g)であった。さらに、<sup>1</sup>H-NMRおよび<sup>13</sup>C-NMRの測定結果とも併せて、共重合体の組成は、CTFE/ND/VCP/HECR=52/19/23/6(モル%)であることが分かった。

#### 【0026】<合成例2>

(含フッ素共重合体Bの合成) 共重合させる単量体を、CTFE/ND/プロピオン酸ビニル(以下VPrという)/HECR=300g/40g/125g/55gに変更し、溶媒をキシレンに変更した以外、合成例1と同様の方法で重合して、250gの固体状の含フッ素共重合体を得た。

【0027】上記共重合体の数平均分子量は14000であり、Tgは58°Cであり、さらにフッ素分析値は24.1%であり、水酸基価は40であった。実施例1と同様に重合体の組成解析を行った結果、共重合体の組成は、CTFE/ND/VPr/HECR=46/18/28/8(モル%)であった。

#### 【0028】<合成例3>

(含フッ素共重合体Cの合成) 合成例1と同様の方法により、CTFE/シクロヘキサンカルボン酸ビニル(以下VCHという)/HECR=300g/200g/1

00gの組成の単量体混合物を重合して、数平均分子量が15000で、Tgが55°Cで、また水酸基価が44であり、構成がCTFE/VCH/HECR=53/36/11(モル%)の共重合体を300g得た。

#### 【0029】<比較合成例1>

(含フッ素共重合体Xの合成) 合成例1で使用したものと同一のオートクレーブに、キシレン250g、ND68g、エチルビニルエーテル(以下EVEという)60g、ヒドロキシブチルビニルエーテル(以下HBVEという)48gおよび炭酸カリウム10gを仕込み、脱気と窒素置換を3回繰り返した後、CTFE300gを仕込んだ。次いで64°Cまで昇温させた後、アゾビスイソブチロニトリル2.5gが溶解されたキシレン溶液を圧入し重合を開始させた。20時間重合を行い、圧力が6kg/cm<sup>2</sup>になった時点で重合を停止し、得られた反応液から炭酸カリウムを除去した後、実施例1と同様に共重合体を分離して、固体状の300gの含フッ素共重合体を得た。

【0030】上記共重合体の数平均分子量は18000であり、Tgは47であり、さらにフッ素分析値は28.0%であり、水酸基価は53であった。実施例1と同様に重合体の組成解析を行った結果、CTFE/ND/EVE/HBVE=51/20/19/10(モル%)であった。

#### 【0031】<比較合成例2>

(含フッ素共重合体Yの合成) 比較合成例1と同様な方法により、CTFE/シクロヘキシリビニルエーテル(以下CHVEという)/HBVE=260g/230g/54gの組成の単量体混合物を重合して、数平均分子量が17000で、Tgが47°Cで、また水酸基価が42であり、構成がCTFE/CHVE/HBVE=50/40/10(モル%)の共重合体を400g得た。

【0032】<実施例1～3、比較例1～2>表1の配合で構成された実施例1～3および比較例1～2の組成物を、ヘンシェルミキサーにより室温下で約1分間混合し、次に90°C～110°Cで押出混練機により溶融混練した。

【0033】なお、表1中、酸化チタンは石原産業(株)製商品名R902であり、エポキシ樹脂は東都化成(株)製商品名YD012であり、レベリング剤はBASF社製商品名アクロナール14Fであり、また硬化剤はヒュルス社製商品名B1530(ε-カプロラクタムでブロックされたイソホロンジイソシアネート)である。

【0034】溶融混練された組成物を冷却後、衝撃粉碎機により微粉碎し、次に150メッシュの篩いにより粗粒を除去して粉体塗料を得た。得られた粉体塗料を厚さ0.8mmのリン酸亜鉛処理した鉄板上に静電塗装を行い、190°Cで20分間焼き付けて、硬化塗膜を得た。硬化塗膜の性能は表2のとおりである。

【0035】

【表1】

組成	A	実施例			比較例	
		1	2	3	1	2
含フッ素共重合体	A	59.2	—	—	—	—
	B	—	57.2	—	—	—
	C	—	—	52.2	—	—
	X	—	—	—	55.2	—
	Y	—	—	—	—	55.2
酸化チタン		23.7	23.7	23.7	23.7	23.7
エポキシ樹脂		3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
レベリング剤		0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
消泡剤(ベンゾイン)		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
硬化剤		13.0	15.0	20.0	17.0	17.0
合計		100	100	100	100	100

【0036】

【表2】

	実施例			比較例	
	1	2	3	1	2
塗膜厚(μm)	50	50	50	50	50
塗膜の黄変性	良好	良好	良好	不良	不良
塗膜の平滑性	良好	良好	良好	不良	不良
光沢	84	87	85	75	73
密着性	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
耐候性	98	97	99	85	80

【0037】表2における各種物性の評価方法は、以下のとおりである。

①塗膜の黄変性——色差計によるb値が-1.0未満のとき、良好と評価した。

②塗膜の平滑性——点灯した蛍光灯に塗膜面を接近させ、塗膜面に写された蛍光灯の輪郭に歪みがないとき、良好と評価した。

③光沢——JIS-K5400に規定の方法(60度鏡面光沢度)。

【0038】④密着性——JIS-K5400に規定の方法(碁盤目試験による残存率)。

⑤耐候性——螢光紫外線耐候性試験機(Qパネル社製)を用い、4000時間(8時間を1サイクルとして、1サイクルのうち4時間は試験片の裏側からイオン交換水をスプレーした)連続で光線を照射した後の60度鏡面光沢度の保持率(単位:%)。

【0039】

【発明の効果】本発明によれば、耐候性、耐汚染性、顔料分散性、基材密着性および塗膜平滑性と共に、熱安定性にも優れるフッ素樹脂系の熱硬化性粉体塗料組成物が得られる。

フロントページの続き

(72)発明者 飯田 晃人

愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東  
亞合成化学工業株式会社名古屋総合研究所  
内

(72)発明者 大飼 宏

愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東  
亞合成化学工業株式会社名古屋総合研究所  
内